

⑩ 日本国特許庁 (J P)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭63-105182

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>  
D 06 M 14/08

識別記号

庁内整理番号  
6768-4L

⑭ 公開 昭和63年(1988)5月10日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 合成繊維の改質法

⑯ 特 願 昭61-247389

⑰ 出 願 昭61(1986)10月20日

⑱ 発 明 者 齊 藤 公 一 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内  
 ⑱ 発 明 者 岡 本 敬 治 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内  
 ⑱ 発 明 者 遠 山 俊 六 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内  
 ⑲ 出 願 人 東 レ 株 式 会 社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番地

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

合成繊維の改質法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 合成繊維にビニルカルボン酸、水不溶性有機触媒、第4級アンモニウム塩型界面活性剤からなる水系混合液を付与した後、シール状態で加熱処理して、グラフト重合改質する方法において、水系混合液中に下記化合物(I)～(VI)で示される単量体の少なくとも1種を混合することを特徴とする合成繊維の改質法。

(I) エステル反応によりアルキル基またはヒドロキシアルキル基を導入したビニル単量体

(II) ビニル基を2個以上有する分子量500以下の単量体

(III) 塩基性ビニル単量体

(IV) アクリルアミド系単量体

(V) ポリオキシアルキレン部分を有するビニル単量体

(VI) スルホン酸基を有するビニル単量体

(2) 熱伝導率が  $0.1 \text{ Kcal/m} \cdot \text{hr} \cdot \text{deg}$  以上のエンドレスバルト状シール材で圧着することによりシール状態とすることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の合成繊維の改質法。

(3) 加熱処理を、蒸気および/または高周波、赤外線、または熱板接触方式であることを特徴とする特許請求の範囲第(1)または(2)項に記載の合成繊維の改質法。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、合成繊維を高い反応効率の下に、均一かつ経済的に改質する方法に関する。

(従来の技術)

これまで、疎水性合成繊維に親水性ビニルモノマーをグラフト重合する方法として、特公昭59-5126号公報や特開昭51-87592号公報などが知られている。

前者は活性化前処理の後にグラフト重合する浴中2段法のためのモノマー組成に関するものであるが、活性化前処理工程とグラフト重合工程の2

工程を必要とするため非経済的である。また後者は活性化前処理を必要としない浴中1段法に関するものであるが、かかる浴中浸漬加熱法は未反応モノマーが多く残りグラフト反応効率は高くないし、浴中で多量に発生するホモポリマーによる加工機の汚染、さらには排水を汚染する問題も発生してしまう。

(発明が解決しようとする問題点)

そこで、本発明においてはこれらの問題を解決し、効率よくグラフト重合を行い、また優れた機能性を付与することを目的とするものである。

(問題点を解決するための手段)

前記した本発明の目的は、合成繊維にビニルカルボン酸、水不溶性有機触媒、第4級アンモニウム塩型界面活性剤からなる水系混合液を付与した後、シール状態で加熱処理して、グラフト重合改質する方法において、水系混合液中に下記化合物(I)～(VI)で示される単量体の少なくとも1種を混合することを特徴とする合成繊維の改質法。

(I) エステル反応によりアルキル基またはヒ

ドロキシアルキル基を導入したビニル単量体

(II) ビニル基を2個以上を有する分子量500以下の単量体

(III) 塩基性ビニル単量体

(IV) アクリルアミド系単量体

(V) ポリオキシアルキレン部分を有するビニル単量体

(VI) スルホン酸基を有するビニル単量体によって達成される。

本発明は、ビニルカルボン酸モノマー、水不溶性有機触媒、更には必要に応じて繊維膨潤剤などを含む水系混合液を極めて均一かつ安定な状態に保ち、該水系混合液をバディンクなどにより合成繊維に付与した後、シール状態で加熱処理することにより一段の加工工程でグラフト重合を可能にしたものであり、その際、該水系混合液を極めて均一かつ安定な状態にせしめるために、第4級アンモニウム塩型界面活性剤を添加、更にグラフト重合率および機能性付与のために特定の単量体を添

加するものである。かかる手段を用いることにより、極めて高い反応効率で、しかも均一で耐久性に富んだ吸水、吸湿、制電、防汚などの諸機能性を合成繊維に付与するとともに、作業効率も向上できるものである。

本発明でいう合成繊維とは、通常の繊維形成性合成樹脂からなる繊維であって、たとえばポリアルキレンテレフタレート系繊維、ポリアミド系繊維、ポリオレフィン系繊維、ポリアクリロニトリル系繊維などを含むものであり、さらにはこれらの変性ポリマーからなる繊維、あるいはこれらの混合、あるいはこれらに天然繊維を併用した、各種形態の混用繊維を含むものである。これらの合成繊維の形態はトウ、糸、編織物、不織布などその種類を問わない。

本発明にいうビニルカルボン酸とは、少なくとも1個の重合性不飽和基を含有する化合物であり、分子量の大小にかかわらず適用される。

かかるモノマーとしては、たとえば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イ

タコン酸などの不飽和カルボン酸などがある。

本発明でいう水不溶性有機触媒としては、たとえば、ビスメタートルオイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、アソビスイソブチロニトリルなどのラジカル重合開始剤であるが、これらに限定するものではない。

本発明でいう第4級アンモニウム塩型界面活性剤としては、一般にカチオン系界面活性剤として市販されているものが好ましく用いられ、たとえばハロゲン化テトラアルキルアンモニウム塩、ハロゲン化トリアルキルベンジルアンモニウム塩、ハロゲン化テトラアルキルピコリニウム塩、ハロゲン化トリアルキルベンジルピコリニウム塩、ハロゲン化テトラアルキルビリジニウム塩などがあげられる。これらのもつアルキル基としてはメチル基からステアシル基などがあり、ハロゲンとしては塩素や臭素などがあるが、これらに限定されるものでない。これら第4級アンモニウム塩型界面活性剤は、溶液の安定化の目的のために添加せしめるものであり、これらの単独使用あるいは2

種以上の併用であっても良い。

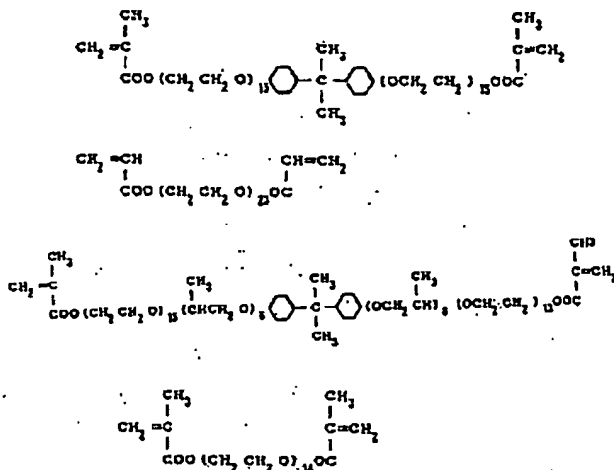
他のアニオン、非イオン、両性イオン型界面活性剤では、安定な水系混合液が得難く、短時間のうちに屈折を起し、均一な反応を供するに好ましくない。また、これらの中でも相当量(40%以上)添加することにより、ある程度安定な乳化分散液を形成するものもあるが、このような界面活性剤の多量添加は、不経済であるだけでなく、グラフト重合効率の低下や、洗浄時の泡立ちといった諸問題の発生も招く。

次に本発明にいう(Ⅰ)エステル反応によりアルキル基またはヒドロキシアルキル基を導入したビニル単量体としてはメチルアクリレート、エチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート等があげられるが、これらに限定されるものではない。

次に本発明にいう(Ⅱ)ビニル基を2個以上有

アミドなどがあげられる。

また本発明にいう(Ⅴ)ポリオキシアルキレン部分を有するビニル単量体としては、下記構造のものがあげられるが、これらに限定されるものではない。



する分子量500以下の単量体としてはエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールメタントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、グリセロールジメタクリレート、ブチレングリコールジアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート等があげられるが、これらに限定されるものではない。

次に本発明にいう(Ⅲ)塩基性ビニル単量体としては、4-ビニルピリジン、2-ビニルピリジン、2-ビニル-6-メチルピリジン、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、2-メチル-5-ビニルピリジン、2-ビニル-5-エチルピリジン、4-(4-プロペニルブチル)ピリジン、ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド等があげられる。

次に本発明にいう(Ⅳ)アクリルアミド系単量体としてはアクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N,N'-メチレンビスアクリルアミド、N,N'-メチレンビスメタクリル

また本発明にいう(Ⅵ)スルホン酸基を有するビニル単量体とは、スチレンスルホン酸、2-アリロキシ-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸などをいう。

本発明では前述したように、ビニルカルボン酸、水不溶性有機触媒、第4級アンモニウム型界面活性剤からなる水系混合液でグラフト重合改質するに際し、前述の(Ⅰ)~(Ⅵ)の少なくとも1種を混合する必要があるが、その際の混合比率としては、ビニルカルボン酸を1として次なる範囲が、グラフト重合効率の向上、ならびに均一グラフト重合面から好ましい。

(イ) ビニルカルボン酸 : (Ⅱ) : (Ⅲ) : (Ⅴ) = 1 : 0.1~1.5 : 0.1~0.7 : 0.5~3.0

(ロ) ビニルカルボン酸 : (Ⅰ) : (Ⅳ) : (Ⅴ) = 1 : 0.2~4.0 : 0~0.5 : 0.5~3.0

(ハ) ビニルカルボン酸 : (Ⅰ) : (Ⅱ) : (Ⅵ)

-1:0.1~1.5:0.1~0.5:0~0.5

(ニ) ビニルカルボン酸:(Ⅱ):(Ⅲ):(Ⅳ):(Ⅵ)=1:0.1~1.5:0~0.7:0~1.5:0~0.5

(ホ) ビニカルボン酸:(Ⅰ):(Ⅱ):(Ⅲ):(Ⅳ):(Ⅴ):(Ⅵ)=1:0~2.0:0~1.5:0~0.8:0~1.5:0~4.0:0~0.5

かかる上述の混合比率をはずれると本発明の目的とするグラフト重合効率の向上は十分でない。

なお、単量体(Ⅱ)は、疎水性のものが多く、その使用量は全単量体混合物中、10~30重量%の割合で用いるのが、グラフト重合効率ならびに付与した性能の耐久性能から好ましい。

また単量体(Ⅲ)の使用割合はビニルカルボン酸の使用割合よりも少な目に設定し、全体の単量体混合物中、2~10重量%の割合で用いるのが、グラフト重合効率を高める上で好ましい。

また単量体(Ⅳ)のN-メチロールアクリルア

ミドなどは酸性側で脱水縮合を起し、架橋するので、pHは2.5~5.5の範囲に調整するのが好ましく、グラフト重合効率も向上する。

また単量体(Ⅴ)は耐久性に富んだ制電性能、吸水性等を付与する上で好ましい単量体であるが吸湿性能を付与するためには単量体(Ⅴ)よりもビニルカルボン酸の使用割合の方を増やした方が好ましい。

単量体(Ⅵ)は、ビニルカルボン酸よりも多量に用いると、むしろグラフト重合効率が低下するので、ビニルカルボン酸1に対して0.5以下、好ましくは、0.2以下が良い。

該水系混合液のビニルモノマー濃度は5%から70%の範囲に調整することが好ましい。この範囲以下では溶液の安定性が極端に低下し、グラフト効率も低下する。またこの範囲を越えると、水のキャリア効果の低下によると思われるグラフト効率の低下を招く。そして第4級アンモニウム塩型界面活性剤の濃度は、ビニルモノマー濃度により変化するが、必要最少量の添加がグラフト効率、

経済性の両面からも好ましい。その好ましい濃度範囲としては第4図から2%~20%程度である。

次に本発明において、グラフト重合効率を向上させるため、更に疎水性有機溶剤を用いてもよい。なお本発明において疎水性有機溶剤とは、合成繊維に対して、キャリア作用を有するものであって、単量体の浸透を助長し、繊維内部にまで改質効果をもたらすものであり、具体的には、モノクロルベンゼン、メチルナフタレン、O-フェニルフェノールなどがあるが、これらに限定されるものではない。

グラフト重合開始剤を用いる場合その濃度は0.1%から3.0%の範囲が好ましく、これをはずれるとホモポリマーの発生が多くなり、グラフト重合効率は低下する。また繊維膨潤剤を用いる場合純品として5%以下が好ましい。これを越えるとグラフト重合率は逆に低下する。

このようにして調整して得られた単量体を含む水系混合液は合成繊維にバディンク法などによっ

て、必要量付与される。バディンク法以外の付与方法としてはスプレー、塗布、浸漬後遠心脱水機で絞る方法などが考えられるが、被処理物の形態や、必要な付与量などにより適宜選択し得る。かかる単量体を含む水系混合液を付与された被処理物は、次に加熱系に移される。加熱系に移された被処理物を静置して加熱処理する場合は、処理液が自重により下方へ移行するのが通常であり、好ましくは該被処理物を遠心力により液移動が惹起しない程度に回転するなどして、液移動の少ない状態に保持することが好ましい。

また本発明においてはシール状態で加熱処理する必要がある。すなわち、本発明では、水の沸点あるいはそれ以上に加熱処理するため、被処理物が直接スチームあるいは熱風などにさらされると水やビニル単量体が蒸発やスチームなどに同伴され飛散する。これら薬剤の蒸飛散はグラフト重合を著しく低下させるため避けねばならない。そこで、これら薬剤の蒸飛散を最小に抑えるためにシール状態とすることが必要である。

シール材としての好ましい条件は、曲げ、押え、伸び等の物理作用に耐え得る柔軟伸縮性と強力および耐熱、耐薬品性を有し、かつシール材を構成する物質の熱伝導性が良いことである。したがって、本発明においてはシール材の熱伝導率は、 $0.1 \text{ Kcal/m} \cdot \text{hr} \cdot \text{deg.}$ 以上であれば十分本発明のシール材として好ましい。またシール材を通して、水系混合液の蒸発散や、水分の蒸散を最小に抑えるため、シール材の被処理布帛と接する面は不透水膜で被覆されている方が好ましい。

本発明に適するシール材としては、たとえば炭素繊維、アルミ繊維など熱伝導性にすぐれた繊維からなる布帛や、ガラス繊維、ポリエチレンテレフタレートなど比較的熱伝導性にすぐれた繊維からなる布帛の少なくとも片面を、ポリテトラフロエチレンや延伸されたポリエチレンテレフタレートなどの不透水フィルムをコーティングあるいはラミネートにより被覆したものなどが好ましいが、これらに限定されるものでなく、先に述べた条件を満足するものであれば本発明の目的を達成

しうる。

また、シール材はエンドレス方式等により繰返し使用することが経済的であり好ましい。またシール材の両耳部は接圧ロール等で圧着し、付与した親水性ビニルモノマーを含む水系混合液の蒸、飛散を抑制することが好ましく、さらに、シール材および被処理布帛のたるみを防止するため、メッシュベルト上を並走させる等の措置を講ずることも、より安定したグラフト重合による改質処理を達成する上で好ましい。

本発明でいう加熱処理とは、(A)親水性ビニルモノマーを含む水系混合液を付与された被処理布帛を巻き上げることなく、シールされた状態で所定温度に加熱された雰囲気中を止まることなく連続通過させる方法、(B)同じくシールされた状態で所定温度に加熱させたシリンダーに密着させ連続通過する方法、(C)シール材に発熱カーペット等に用いられているニクロム線や、面状発熱体を配した発熱シートでシールと加熱の両者を満足させかつ連続走行させる方法、(D)加熱され

た雰囲気中に設置された被処理布帛の厚みと同等のクリアランスを有する角筒内を通過する方法、(E)発熱体で被覆加熱された該角筒内を通過する方法などがあるが、これらに限定されるものではなく、被処理布帛の最終製品とした場合の風合や、他の要件によって適宜選択し得る。

加熱手段としては、飽和スチーム、マイクロ波を含む高周波加熱、赤外線加熱、あるいは電熱、ガス直火型加熱等々が用い得るし、これらの併用も好ましい。

処理温度は被処理布帛をすみやかに $80^{\circ}\text{C}$ 以上に加熱保温することが好ましく、したがって雰囲気あるいは、発熱シート等の温度は $100^{\circ}\text{C}$ 以上に設定するのが好ましい。特に好ましいのは処理時間の関係から、 $120^{\circ}\text{C}$ 以上 $180^{\circ}\text{C}$ 未満である。 $180^{\circ}\text{C}$ 以上の雰囲気あるいは発熱シート等で処理すると、ホモポリマーの生成が著しく、グラフト効率の低下を招き不経済である。

処理時間は経済性の面から、長くとも5分、好ましくは3分以内である。処理時間の延長は、装

置の大規模化や、処理速度の低下を招き不経済である。

本発明はグラフト重合開始剤による活性化前処理を必要としない一段グラフト重合改質方法について主に述べているが、活性化前処理の後に親水性ビニルモノマーと接触させグラフト重合を完結させる二段グラフト重合改質方法に用いることも当然可能である。

加熱処理工程を通過した被処理布帛は、振布状のまま、オープンソーバー等で連続的に該被処理布帛に残留する薬剤やホモポリマーの洗浄除去を行い、さらにシリンダー乾燥機、ショートループドライヤー、ロングループドライヤーなどの連続乾燥装置と連結させることにより、グラフト重合工程、洗浄工程と乾燥工程が一連の作業として行なうことができる。そのことから、作業の煩雑さの低減、加工時間の短縮を達成でき、より経済的で安定したグラフト重合による改質加工が達成される。

〔実施例〕

本発明を実施例により更に詳細に説明する。

尚 実施例において用いられる各測定値は次の様にして求められる。

#### A. モノマーの反応効率

初期の加工系モノ量に対する被処理物の重量増加率を求め、更に重量増加率に対応するモノマーの反応効率はピックアップ率（バディング前後の重量増加率）（%）を考慮に入れ次の様に算出した。

モノマー反応効率＝グラフト効率（%）

$$\text{グラフト効率} = (\Delta W / (P / 100) \times N) \times 100$$

ただし  $\Delta W$ ：処理前後の重量増加率（Wt%）

P：ピックアップ率（Wt%）

N：モノマー濃度（Wt%）とする。

#### B. 吸湿率

ソーダ灰で処理した試料1gを絶乾後の重量を（A）とし、それを更に20℃、65%RHの雰囲気下に24時間放置した後の布帛の重量を（B）とした場合、 $\{(B) - (A) / (A)\} \times 10$

0（%）で表わす。

#### C. 摩擦帯電圧

京大化研式ロータリースタチックテスターを用い、20℃、65%RH、もしくは20℃、30%RHにおいて綿布に対する摩擦帯電圧を測定した（JIS L1094-1980法）。

#### D. 吸水性

試料を水平に張り、5cmの高さから1滴（0.03cc）の蒸留水を滴下し、完全に吸収され、反射光を示さなくなるまでの時間を秒単位で表わした。

#### E. 油汚れの除去性（防汚性）

約15cm×15cmの試料の中心部にB重油を1滴吸収させた後、2時間放置した。ついでJIS L-0217-103法による家庭洗濯を3回くり返した後自然乾燥し、汚染グレースケールを用い、原布に対する汚染の残留度を判定した。

#### F. 洗濯耐久性

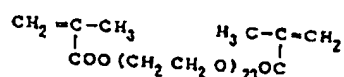
JIS L-0217-103家庭洗濯法によった。

#### 実施例1

グラフト重合開始剤として水不溶性有機触媒であるベンゾイルパーオキサイド1g、ビニルカルボン酸として、メタクリル酸20g、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド（第4級アンモニウム塩型界面活性剤）10g混合を標準として、更に以下に示されるものを混合し、水で希釈し100gの水系混合液を調整した（水準1～5）。

（水準1）

グリセロールジメタクリレート（本文中の（Ⅱ）の化合物）5g、ジメルアミノエチルメタクリレート（本文中の（Ⅲ）の化合物）5g、下記構造のポリオキシアルキレン部分を有するビニル単量体（本文中の（Ⅴ）の化合物）20g



（水準2）

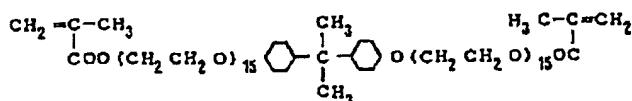
ヒドロキシエチルメタクリレート（本文中の（Ⅰ）の化合物）10g、N-メチロールアクリルアミド（本文中の（Ⅳ）の化合物）3g、水準1と同様のポリオキシアルキレン部分を有するビニル単量体（本文中の（Ⅴ）の化合物）20g（水準3）

ヒドロキシプロピルメタクリレート（本文中の（Ⅰ）の化合物）5g、グリセロールジメタクリレート（本文中の（Ⅱ）の化合物）2g、N-メチロールアクリルアミド（本文中の（Ⅳ）の化合物）3g（水準4）

グリセロールジメタクリレート（本文中の（Ⅱ）の化合物）5g、ジエチルアミノエチルメタクリレート（本文中の（Ⅲ）の化合物）3g、2-アクリルアミド2-メチルプロパンスルホン酸（本文中の（Ⅳ）の化合物）3g（水準5）

ヒドロキシエチルメタクリレート（本文中の（Ⅰ）の化合物）3g、エチレングリコールジメ

タクリレート（本文中の（Ⅱ）の化合物）３ｇ、ジメチルアミノエチルメタクリレート（本文中の（Ⅲ）の化合物）３ｇ、N-メチロールメタクリルアミド（本文中のⅣの化合物）３ｇ、下記構造のポリオキシアルキシン部分を含有するビニル単量体（本文中の（Ⅴ）の化合物）１０ｇ



2-アクリルアミド 2-メチルプロパンスルホン  
酸（本文中の（VI）の化合物） 3 g

次にリラックス格緯、乾燥上りのポリエチレンテレフタレート加工糸織物（東レ（株）製＃1630）を前述の各水系混合液に浸漬後、マンダラで絞りをピックアップ率を求め2軸延伸され四方をセロファンテープで止め、4ヶ所虫ピンで小穴を空け脱気孔をもうけた2枚のポリエチレンテレフタレートフィルムの間に挟み、さらに、該フィ

ルムよりやや大きい2枚のガラス板の間に挟み両側をクリップで止めた。

次に、130℃に予熱した、小型高圧スチーマー中に、先の2枚のガラス板で挟んだ被処理編物を投入し、次いで、飽和スチームにより130℃で2分間処理した。

次に被処理編物は、湯水洗、乾燥後、初期の加工糸編物重量に対する重量増加率を求めた。

次に上記加工系繊維をソーダ灰1.0g/g、浴比1:30、60℃で30分処理し、水洗乾燥後、吸湿率、摩擦帯電圧、吸水性、油污れの除去性(防汚性)を求めた。以上の値を表-1に示す。

ヒュウゲンアツ 率 (%)	グラフト率 (%)	グラフト率 (モノマー反 応率) (%)	吸水性 (%)	吸水性 (秒)	陰水性 (級)	z	自 考
47	10.2	76.1	4.30	—	—	2.400*	比擬吸水量
53	21.0	81.2	5.60	—	—	1100	吸水量
87	30.2	85.0	8.20	—	—	1800	吸水量
64	17.8	87.2	6.30	1.0>00	400	—	吸水量
80	19.8	88.5	6.40	1.0>00	600	—	吸水量
55	21.5	86.1	5.50	—	—	4000	吸水量

- ① 概ね、たたく１０回後の測定値
- ② 概ね、たたく２０回後の測定値

### 实施例 2

実施例1の標準および水準1〜5と同様に準備した試料（水系混合液をバッディングし更に2枚のポリエチレンテレフタレートフィルムの間に挟みシールしたもの）を2枚のガラス板の間に挟み、次いで、マイクロ波処理装置（市金工業社製アポロベット）に入れ100℃スチームとマイクロ波で3分間、加熱処理を行ない、実施例1と同様に標準にくらべ水準1〜5はグラフト効率が良好に布帛を得ることができた。

【発明の効果】

本発明は、ビニルカルボン酸を合成繊維にグラフト重合するに際し、本文中に詳記した如き、他の各種モノマーを配合することにより、グラフト効率を向上させ、優れた機能性（吸湿性、吸水性、制菌性、防汚性など）を付与できる。またその際、加熱手段として熱伝導率の大きいフィルム状物質でシールし、連続的に加熱するとにより、より効率的に、前述の効果を与えることが可能となる。

特許出願人 東レ株式会社